

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

## CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**1** (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2019

*П. Б. ВОРОБЬЕВ, Т. П. МИХАЙЛОВСКАЯ,  
О. К. ЮГАЙ, А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Р. КУРМАКЫЗЫ*

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

## **ПАРОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3- И 4-МЕТИЛПИРИДИНОВ НА ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ТИТАНА И ХРОМА**

**Аннотация.** Изучено каталитическое действие композиций  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  и  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  в парофазном окислении 3- и 4-метилпиридинов. Установлено, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект, проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора, по сравнению с двухкомпонентными.

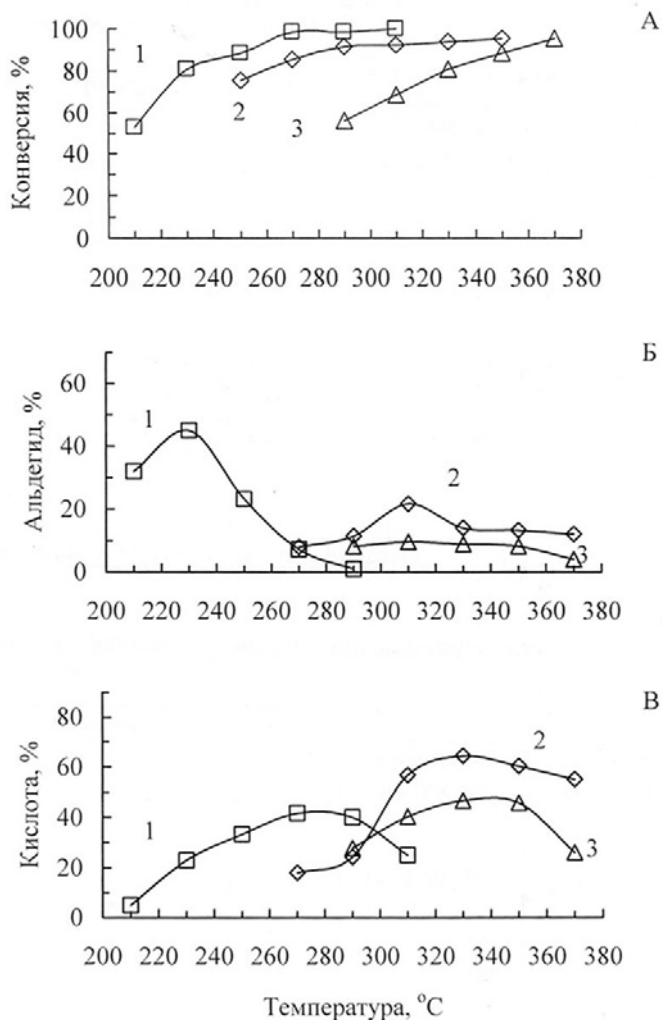
**Ключевые слова:** окисление, метилпиридины, катализаторы.

**Введение.** В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» в настоящее время ведется разработка гетерогенно-каталитических процессов окисления метилпиридинов в соответствующие пиридинкарбальдегиды и пиридинкарбоновые кислоты, которые широко применяются в синтезах стимуляторов роста растений и лекарственных препаратов [1, 2]. Парофазное каталитическое окисление 3- и 4-метилпиридинов позволяет получать пиридинкарбоновые кислоты в одну технологическую стадию, минуя стадии их окислительного аммонолиза и гидролиза образующихся цианпиридинов [3, 4]. Простейшим катализатором этих процессов является индивидуальный пентоксид ванадия, который, однако, обладает рядом недостатков, таких как склонность к спеканию в ходе процесса при повышении нагрузки, а также недостаточно высокая селективность по целевым продуктам. По этой причине в процессе окисления испытываются композиции  $V_2O_5$  с оксидами титана, железа, хрома [5-7].

Целью данной работы является изучение каталитического действия композиций  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  и  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  в окислении 3- и 4-метилпиридинов и интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов [8, 9].

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

В сопоставимых условиях было проведено окисление 3-метилпиридина на ряде катализаторов:  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  и  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  (рисунк 1). Можно заметить, что максимальный выход никотиновой кислоты (64 %) достигается на бинарном ванадийхромовом катализаторе при 330 °С. На катализаторе  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  выход никотиновой кислоты составляет



Мольное отношение 3-метилпиридин:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:14:110,0:  
 1 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4TiO<sub>2</sub>, 2 – 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4TiO<sub>2</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию 3-метилпиридина (А), выход пиридин-3-карбальдегида (Б) и никотиновой кислоты (В) на оксидованадиевых катализаторах различного состава

около 46 % при 330-350 °С. Интересной особенностью характеризуется бинарный ванадийтитаноксидный катализатор. С одной стороны, на нем достигается наибольшая конверсия 3-метилпиридина и максимумы выходов продуктов парциального окисления смещены в область низких температур (до 280 °С), что свидетельствует о высокой каталитической активности. С другой стороны, среди продуктов низкотемпературных опытов обнаружены

значительные количества пиридин-3-карбальдегида, что свидетельствует о торможении стадии превращения этого промежуточного продукта в никотиновую кислоту. Относительная каталитическая активность бинарных катализаторов в окислении 3-метилпиридина ( $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3 < V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ), построенная на основании экспериментальных данных по конверсии 3-метилпиридина (рисунок 1А) и выходу никотиновой кислоты (рисунок 1 В), согласуется с результатами квантово-химических расчетов различными методами (таблица 1, 2), показавших более высокое сродство к протону (нуклеофильность) ванадильного кислорода в катализаторе  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ .

Из анализа данных, полученных при парофазном окислении 4-метилпиридина на бинарных катализаторах  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$  и  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ , следует, что и в этой реакции бинарный ванадийтитаноксидный контакт проявил более высокую каталитическую активность, чем ванадий-хромоксидный (рисунок 2А). Эти данные согласуются с результатами квантово-химических расчетов в кластерном приближении (таблица 1 и 2), показавшими, что ванадий-титановый кластер характеризуется более высоким сродством к протону (нуклеофильностью) ванадильного кислорода, ответственного за депротонирование окисляющейся метильной группы субстрата. Об этом

Таблица 1 – Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ( $E_{полн}$ ), сродство к протону ванадильного кислорода (СП), рассчитанные неэмпирическим методом (HF/STO-3G)

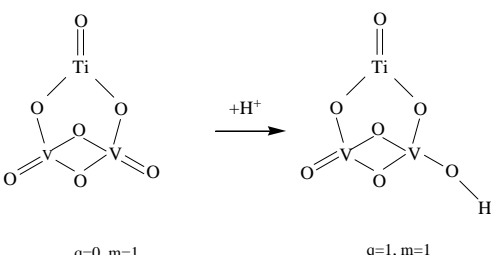
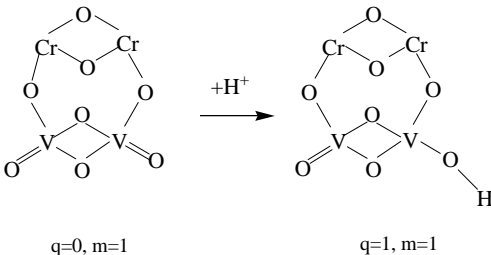
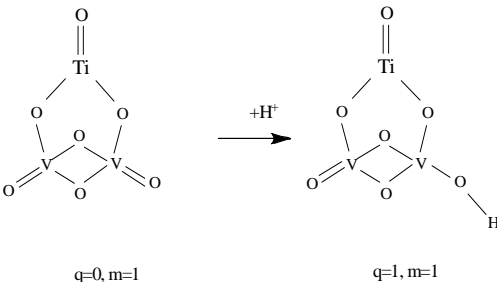
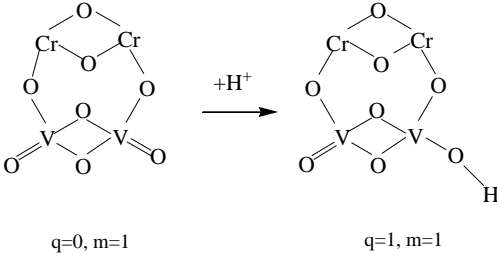
Реакция	$-E_{полн}$ , ат. ед.		СП <sup>а</sup> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1                      q=1, m=1</p>	3223,753879	3224,190174	1145,5
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1                      q=1, m=1</p>	4522,469225	4522,830499	948,5
<i>Примечание:</i> а – СП = $(E_{нач} - E_{кон}) \cdot 2625,46$ .			

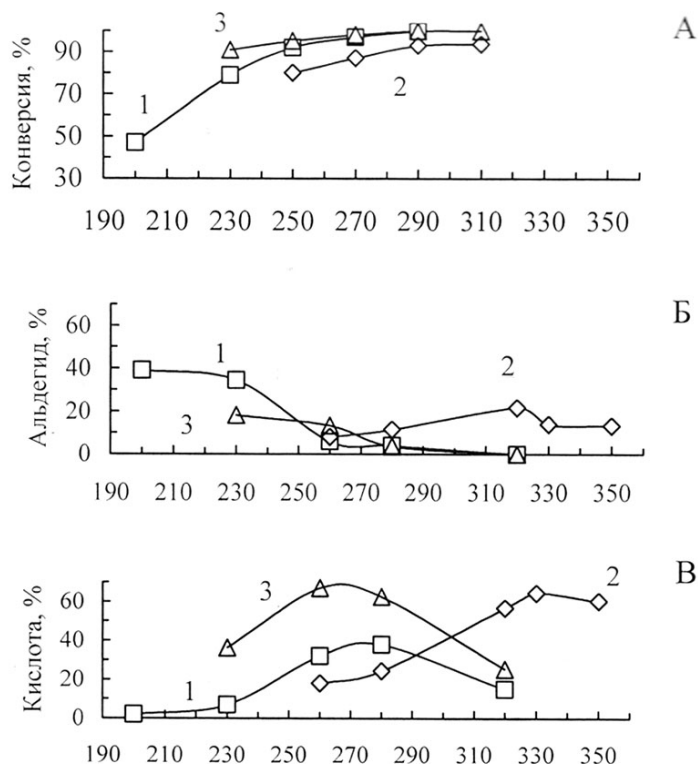
Таблица 2 – Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ( $E_{\text{полн}}$ ), сродство к протону кислорода, связанного с ионом ванадия (СП), рассчитанные расширенным методом Хюккеля, дополненным потенциалом отталкивания по Андерсону

Реакция	$-E_{\text{полн}}$ , ат. ед.		СП <sup>1</sup> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1                      q=1, m=1</p>	1103,490764	1106,016159	243,8
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1                      q=1, m=1</p>	1330,839615	1333,272658	234,8
<p><i>Примечание.</i> 1 – СП = <math>(E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}) \cdot 23,07 \cdot 4,184</math>.</p>			

можно судить по более высокой степени конверсии 4-метилпиридина и смещению максимумов выхода пиридин-4-карбальдегида и изоникотиновой кислоты в область более низких температур, по сравнению с бинарным ванадийхромоксидным контактом.

Сопоставление результатов частичного окисления 4-метилпиридина на бинарных катализаторах  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  и тройном катализаторе  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  показало, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект [10], проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора (рисунок 2В).

Общепринятым является мнение, что активность и селективность ванадийоксидных катализаторов окисления углеводородов связана с присутствием на поверхности катализатора различных форм кислорода, причем большую роль играет двоевязанный ванадильный кислород решетки ( $V=O$ ) [11]. Одной из причин промотирующего действия оксидов титана (IV) и хрома (III) на каталитическую активность изученных нами модифици-



Скорость подачи 4-метилпиридина – 2,86 г, воздуха – 60 л, воды – 68 г в час.  
 Мольное отношение 4-метилпиридин:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:18,3:123. Обозначение кривых, %:

А – конверсия 4-метилпиридина, выход:

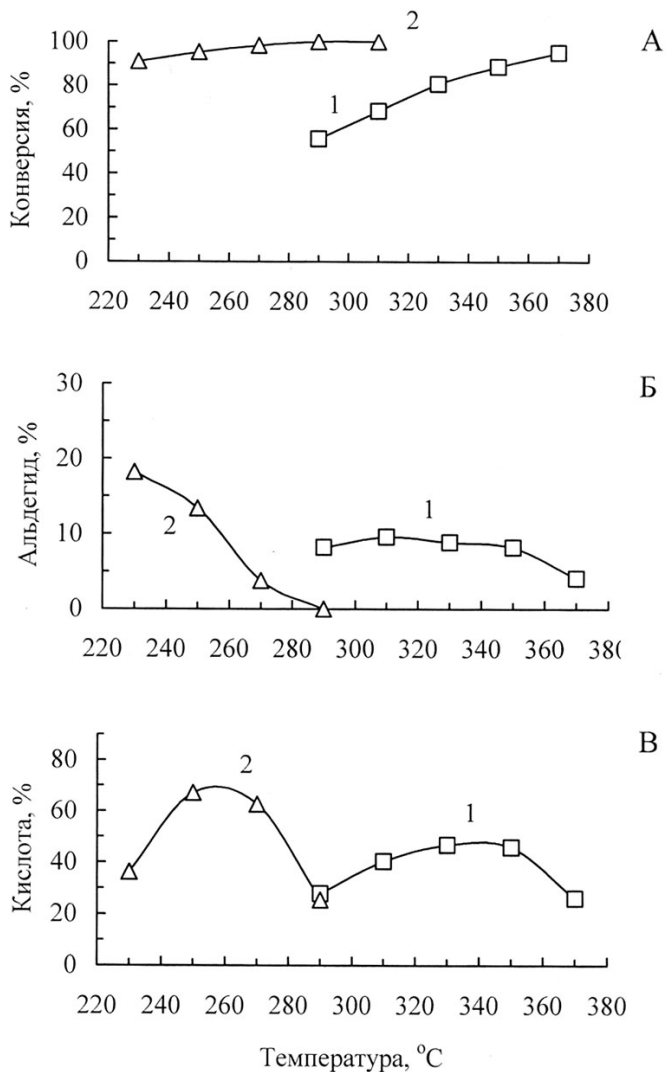
Б – пиридин-4-альдегида, В – изоникотиновой кислоты.

Рисунок 2 – Влияние температуры на окисление 4-метилпиридина на катализаторах  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$  (1),  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  (2),  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  (3)

рованных ванадийоксидных контактов может быть увеличение под их влиянием нуклеофильности (средства к протону) ванадильного кислорода, участвующего в отрыве протона от окисляемого метильного заместителя.

Для теоретической оценки влияния оксидов-промоторов различной природы на средство к протону кислорода, связанного с ванадием, были проведены квантово-химические расчеты с использованием кластерного подхода. Активные центры изученных катализаторов, играющие роль акцепторов протона, отрываемого от окисляющейся метильной группы, моделировали кластерами, содержащими фрагменты пентоксида ванадия и оксидов-промоторов. Для этих целей использовали метод *ab initio* [8] с минимальным базисным набором (HF/STO-3G) (таблица 1), а также расширенный метод Хюккеля (PMX), дополненный потенциалом отталкивания по Андерсону (таблица 2) [12].

Для сравнения реакционной способности 3- и 4-метилпиридинов нами в условиях окисления на трехкомпонентном катализаторе состава  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  были проведены опыты в одинаковых условиях (рисунок 3). Согласно результатам эксперимента, 4-метилпиридин значительно



Мольное отношение метилпиридин:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:15:100.

Обозначение кривых, вещество: 1 – 3-метилпиридин и продукты его окисления,  
2 – 4-метилпиридин и продукты его окисления.

Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию 3- и 4-метилпиридинов (А), выход пиридинкарбальдегидов (Б) и пиридинкарбоновых кислот (В) на катализаторе  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$

превосходит 3-изомер по степени конверсии (А), выходу пиридин-4-карбальдегида (Б) и изоникотиновой кислоты (В). Максимальный выход изоникотиновой кислоты (67 % при 250 °С) достигается при температуре на 80 °С ниже, чем максимум выхода никотиновой кислоты (47 % при 330 °С).

Для теоретической интерпретации результатов экспериментального изучения относительной реакционной способности изученных метилпроизводных пиридина мы исходили из того, что все они являются слабыми СН-кислотами (АН) [13-16] и под действием нуклеофильного кислорода поверхности ванадийоксидных катализаторов способны отдавать протон метильной группы с образованием карбоаниона (А<sup>-</sup>), (уравнение 1). В качестве индекса реакционной способности метильных групп исходных соединений выбрали энтальпию их депротонирования (DPE, Deprotonation Entalpy):



$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{А}^-) + E_{\text{tot.}}(\text{ВН}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{АН}) - E_{\text{tot.}}(\text{В}), \quad (2)$$

где  $E_{\text{tot.}}$  – полная энергия соответствующего соединения; В – основной центр, акцептор протона. Роль акцептора протона (В) могут играть различные формы активного кислорода на поверхности оксида ванадия. В данной статье в качестве такового рассматривается ванадилый кислород.

Для одного и того же катализатора разность  $E_{\text{tot.}}(\text{ВН}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{В})$  в уравнении (2), равную энергии связывания протона, можно считать постоянной, и для расчета энтальпии депротонирования, характеризующей относительную силу СН-кислот, использовать уравнение:

$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{А}^-) - E_{\text{tot.}}(\text{АН}). \quad (3)$$

Чем меньше величина DPE, тем легче СН-кислота отдает протон, тем она сильнее. Нами с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов с использованием трехэкспоненциального базисного набора Попла (HF/6-311+G\*\*) в приближении Борна-Оппенгеймера были получены расчетные аналоги СН-кислотности молекул исходных соединений в виде энтальпии депротонирования (DPE), исходя из величин полных энергий исходных молекул (АН) и соответствующих карбоанионов (А<sup>-</sup>) (уравнение 3, таблица 3). Согласно расчетам, в газовой фазе 4-метилпиридин является более сильной СН-кислотой, поскольку имеет меньшую величину энтальпии депротонирования метильного заместителя (1624,4 кДж·мол.<sup>-1</sup>), по сравнению с 3-метилпиридином (DPE = 1668,9 кДж·мол.<sup>-1</sup>). Благодаря этому 4-изомер в условиях реакции окисления легче отщепляет протон под воздействием нуклеофильного кислорода поверхности катализатора, а образующийся промежуточный 4-карбаанион с более высокой скоростью превращается в продукты парциального окисления (пиридин-4-карбальдегид, изоникотиновая кислота).

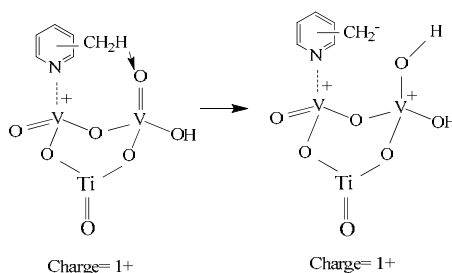
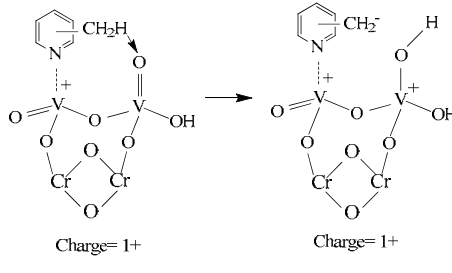


Таблица 3 – Полные энергии ( $E_{\text{полн.}}$ ) молекул 3- и 4-метилпиридинов и их карбоанионов в газовой фазе, энтальпии депротонирования метильных заместителей (DPE), рассчитанные методом *ab initio* (HF/6-311+G\*\*) в приближении Борна-Оппенгеймера.  
 $DPE = (E_{\text{анион}} - E_{\text{молекула}}) \cdot 2625,5$

Структура	$-E_{\text{полн.}} / \text{ат.ед.}$	DPE / кДж·мол. <sup>-1</sup>
3-Метилпиридин	285,7992787	–
3-Карбанион	285,1636244	1668,9
4-Метилпиридин	285,8014194	–
4-Карбанион	285,1827073	1624,4

Нами также была сопоставлена реакционная способность 3- и 4-метилпиридинов в условиях, моделирующих хемосорбционное взаимодействие субстратов с активными центрами бинарных V-Ti- и V-Cr-оксидных катализаторов, содержащими кислотный центр Льюиса (катион ванадия), с которым взаимодействует субстрат своим гетероатомом азота, и ванадилый кислород – акцептор протона (таблица 4). Для оптимизации геометрии и

Таблица 4 – Полные энергии связанных с кластерами метилпиридинов и их карбанионов ( $E_{\text{полн.}}$ ), энтальпии депротонирования субстратов (DPE) с переносом протона на ванадилый кислород, рассчитанные методом Density Functional Theory (B3LYP/LanL2DZ)

Реакция	$-E_{\text{полн.}}$ , ат. ед.		DPE <sup>1</sup> , кДж·моль <sup>-1</sup>
	молекула	карбанион	
 <p>Charge= 1+</p>	1015,7575962 (3)	1015,6732504 (3)	221,4 (3)
	1015,7602899 (4)	1015,7081181 (4)	137,0 (4)
 <p>Charge= 1+</p>	1205,3761693 (3)	1205,2877752 (3)	232,1 (3)
	1205,37853 (4)	1205,3250373 (4)	140,4 (4)

Примечание. 1 – DPE = ( $E_{\text{кон}} - E_{\text{нач}}$ ) · 2625,46.

расчета полной энергии комплексов субстратов и их карбоанионов с кластерами, моделирующими активные центры катализаторов, использовали метод обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP и двух-экспонентный базисный набор Lanl2DZ с эффективным остоновым потенциалом (таблица 3) [9]. Расчеты проводили в приближении Борна-Оппенгеймера с помощью программы GAUSSIAN 09W, версия D.01.

Результаты теоретических расчетов показали, что не только в газовой фазе, но и в «хемосорбированном» состоянии на V-Ti- и V-Cr-оксидных бинарных катализаторах 4-метилпиридин имеет меньшую величину энтальпии депротонирования метильного заместителя (DPE) (137,0 и 140,4 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно), чем 3-метилпиридин (221,4 и 232,1 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно). Интересно отметить, что результаты расчетов подтверждают экспериментальные данные о более высокой каталитической активности V-Ti-оксидного контакта, по сравнению с V-Cr-оксидным (таблица 4). Связанные с V-Ti-оксидным кластером молекулы 3- и 4-метилпиридинов имеют меньшие значения DPE (221,4 и 137,0 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно), чем субстраты, связанные с V-Cr-оксидным кластером (232,1 и 140,4 кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно).

Таким образом, в данной работе исследован характер каталитического действия композиций V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4TiO<sub>2</sub>, 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4TiO<sub>2</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе окисления 3- и 4-метилпиридинов и осуществлена интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов в кластерном приближении. Установлено, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект, проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора, по сравнению с двухкомпонентными.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 3- и 4-метилпиридины марки «ч.» после сушки и перегонки имели характеристики, отвечающие индивидуальным веществам: 3-метилпиридин – т. кип. 140 °/692 мм,  $d_4^{20} = 0,9566$ ,  $n_D^{20} = 1,5050$ ; 4-метилпиридин – т. кип. 141 °/695 мм,  $d_4^{20} = 0,9548$ ,  $n_D^{20} = 1,5058$  [17].

Катализаторы из смесей V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с TiO<sub>2</sub> и/или Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «ч.д.а.» с заданным мольным отношением оксидов получали таблетированием шихты и ее прокаливанием при температуре 650 °С. Устройство реактора для исследования парциального окисления 3- и 4-метилпиридинов описано ранее [18].

Непрореагировавшие 3- и 4-метилпиридины и продукты реакции улавливали водой в скрубберах типа эрлифта и анализировали методом газожидкостной хроматографии. Хроматографический анализ продуктов окисления проводили на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным

детектором. В качестве газа-носителя использовали аргон. Стеклоянная колонка длиной 1000 мм и диаметром 4 мм заполнена неподвижной жидкой фазой 25 % ПЭГА + 2 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на носителе ИНЗ-600. Температура термостата колонки – 125 °С, испарителя – 200 °С. Давление газа-носителя аргона – 4,0 кгс/см<sup>2</sup>, воздуха – 2,4 кгс/см<sup>2</sup>. Объем вводимой пробы 4 мкл. В качестве внутреннего стандарта использовали 2,4,6-коллиндин. Никотиновую и изоникотиновую кислоты определяли прямым титрованием водных катализаторов опытов 0,01 N щелочью по фенолфталеину.

Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3,5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения СО служил активированный уголь марки «АГ-5» (0,25–0,50 мм), для СО<sub>2</sub> – полисорб-1 (0,16–0,20 мм). Температура термостата колонок 40°С. Во всех опытах баланс по определяемым веществам составлял 95–100 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
- [2] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Пылова Т.Н. Химические средства защиты растений (пестициды): Справочник. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
- [3] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. – М.: Химия, 1978. – 200 с.
- [4] Roderick Chuck. Technology development in nicotinate production // Appl. Catalysis A : General. – 2005. – Vol. 280, Issue 1. – P. 75-82.
- [5] Михайловская Т.П. Оксидный ванадийтитановый катализатор парциального окисления 4-метилпиридина в изоникотиновую кислоту // Хим. журн. Казахстана. – 2011. – № 2. – С. 101-108.
- [6] Югай О.К., Воробьев П.Б., Михайловская Т.П. Окислительный аммонолиз изомерных метилпиридинов на оксидном ванадийжелезном катализаторе // Известия НТО «Кахак». – 2012. – Т. 35, № 1. – С. 28-31.
- [7] Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х. Окисление 3-метилпиридина на V–Cr-оксидных катализаторах // Хим. журн. Казахстана. – 2007. – № 1. – С. 127-136.
- [8] Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
- [9] Koch W., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [10] Голодов В.А. Структурные и динамические аспекты явлений синергизма в катализе // Межд. конф. «Проблемы катализа 21 века». – Алматы, 2000. – С. 68.
- [11] Марголис Л.Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 328 с.
- [12] Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. Hydrogen activation on copper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – Vol. 56, N 1. – P. 77-86.
- [13] Крам Д. Основы химии карбанионов. – М.: Мир, 1967. – 300 с.
- [14] Кабачник М.И. Новое в теории кислот и оснований // Успехи химии. – 1979. – Т. 49, вып. 9. – С. 1523-1547.
- [15] Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-кислоты. – М.: Наука, 1980. – 247 с.
- [16] Бейтс Р., Огле К. Химия карбанионов. – Л.: Химия, 1987. – 112 с.
- [17] Справочник химика. – Т. II. – Л.: М.: Химия, 1964. – 1168 с.

[18] Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Рафиков С.Р., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В. О роли доноров водорода в реакциях каталитического парофазного окисления органических соединений // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1966. – № 2. – С. 23-29.

## REFERENCES

- [1] Mel'nikov N.N. Pesticidy. Himija, tehnologija i primenenie. M.: Himija, 1987. 712 p.
- [2] Mel'nikov N.N., Novozhilov K.V., Pylova T.N. Himicheskie sredstva zashhity rastenij (pesticidy): Spravochnik. M.: Himija, 1980. 288 p.
- [3] Suvorov B.V., Bukejhanov N.R. Okislitel'nye reakcii v organicheskom sinteze. M.: Himija, 1978. 200 p.
- [4] Roderick Chuck. Technology development in nicotinate production // Appl. Catalysis A: General. 2005. Vol. 280, Issue 1. P. 75-82.
- [5] Mihajlovskaja T.P. Oksidnyj vanadijtitanovyj katalizator parcial'nogo okislenija 4-metilpiridina v izonikotinovuju kislotu // Him. zhurn. Kazahstana. 2011. N 2. P. 101-108.
- [6] Jugaj O.K., Vorob'ev P.B., Mihajlovskaja T.P. Okislitel'nyj ammonoliz izomernyh metilpiridinov na oksidnom vanadijzheleznom katalizatore // Izvestija NTO «Kahak». 2012. Vol. 35, N 1. P. 28-31.
- [7] Vorob'ev P.B., Kurmakyzy R., Nikitina A.I., Sembaev D.H. Okislenie 3-metilpiridina na V–Cr-oksidnyh katalizatorah // Him. zhurn. Kazahstana. 2007. N 1. P. 127-136.
- [8] Klark T. Komp'juternaja himija. M.: Mir, 1990. 383 p.
- [9] Koch W., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [10] Golodov V.A. Strukturnye i dinamicheskie aspekty javlenij sinergizma v katalize // Mezhd. konf. «Problemy kataliza 21 veka». Almaty, 2000. P. 68.
- [11] Margolis L.Ja. Okislenie uglevodorodov na geterogennyh katalizatorah. M.: Himija, 1977. 328 p.
- [12] Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. Hydrogen activation on coper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 56, N 1. P. 77-86.
- [13] Kram D. Osnovy himii karbanionov. M.: Mir, 1967. 300 p.
- [14] Kabachnik M.I. Novoe v teorii kislot i osnovanij // Uspehi himii. 1979. Vol. 49, vyp. 9. P. 1523-1547.
- [15] Reutov O.A., Beleckaja I.P., Butin K.P. SN-kisloty. M.: Nauka, 1980. 247 p.
- [16] Bejts R., Ogle K. Himija karbanionov. L.: Himija, 1987. 112 p.
- [17] Spravochnik himika. Vol. II. L.; M.: Himija, 1964. 1168 p.
- [18] Kagarlickij A.D., Kudinova V.S., Rafikov S.R., Sembaev D.H., Suvorov B.V. O roli donorov vodoroda v reakcijah kataliticheskogo parofaznogo okislenija organicheskikh soedinenij // Izv. AN KazSSR. Ser. him. 1966. N 2. P. 23-29.

## Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,  
А. П. Серебрянская, Р. Курмакызы*

### ТИТАН ЖӘНЕ ХРОМ ОКСИДТЕРІМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ТОТЫҚТЫ-ВАНАДИЙЛІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА 3- ЖӘНЕ 4-МЕТИЛПИРИДИНДЕРДІҢ БУ ФАЗАЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

3- және 4-метилпиридиндердің бу фазалық тотығуына  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  және  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  композицияларының каталитикалық әсері зерттелді. Вана-

дий пентоксидін титан (IV) және хром (III) тотықтарымен бір мезгілде модификациялағанда синергиялық әсер байқалады, бұл әсер изоникотин қышқылының айтарлықтай артуына және оның катализатор үш компонентті болған жағдайда, екі компоненттімен салыстырғанда оңтайлы жүзілу температураның төмендеуі байқалады.

**Түйін сөздер:** тотығу, метилпиридиндер, катализаторлар.

### Summary

*P. B. Vorobyev, T. P. Mikhailovskaya, O. K. Yugay,  
A. P. Serebryanskaya, R. Kurmakyzy*

#### VAPOUR-PHASE OXIDATION OF 3- AND 4-METHYLPYRIDINES ON VANADIUM OXIDE CATALYSTS MODIFIED BY TITANIUM AND CHROMIUM OXIDES

The catalytic effect of the compositions  $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ ,  $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$  and  $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$  in vapour-phase oxidation of 3- and 4-methylpyridines has been studied. It was found that with simultaneous modification of vanadium pentoxide with titanium (IV) and chromium (III) oxides, a synergistic effect is observed, manifested in a significant increase in the yield of isonicotinic acid and a decrease in the optimum temperature of its formation in the case of a three-component catalyst, compared to two-component one.

**Key words:** oxidation, methylpyridines, catalysts.